

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 mars 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/24836 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C10G 29/20, 25/00 F-92500 Rueil Malmaison (FR). **LOUTATY, Roben** [FR/FR]; 21, rue Jules Lecesne, F-76600 Le Havre (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02907

(74) Mandataire : **CABINET JOLLY**; 54, rue de Clichy, F-75009 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international :
19 septembre 2001 (19.09.2001)

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt : français
(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :

00/11920 19 septembre 2000 (19.09.2000) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A.** [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 02/24836 A1 **(54) Title:** COMPLEXING AGENT BASED ON A \$G(P) ELECTRON ACCEPTOR, PREPARATION AND USES THEREOF

(54) Titre : AGENT COMPLEXANT A BASE D'UN ACCEPTEUR D'ELECTRONS π , SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns a complexing agent comprising a π electron acceptor, characterised in that the π electron acceptor is an organic compound and has a LUMO energy level not more than - 1 eV, and said electron acceptor is grafted via a binding compound on an organic surface of the support.

(57) Abrégé : L'invention concerne un agent complexant comportant un support et un accepteur d'électrons π , caractérisé en ce que l'accepteur d'électrons π est un composé organique et possède un niveau d'énergie de la LUMO inférieur où égal à - 1 eV, et en ce que cet accepteur d'électrons est greffé via un composé de liaison sur une surface organique du support.

AGENT COMPLEXANT A BASE D'UN ACCEPTEUR D'ELECTRONS π , SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS

La présente invention concerne un agent complexant utilisable pour l'extraction de composés aromatiques, comprenant éventuellement des hétéroatomes, présents dans des mélanges organiques. Elle concerne également un procédé de préparation de cet agent et son utilisation dans différents procédés d'extraction de composés aromatiques, contenant éventuellement des hétéroatomes, notamment les procédés de déazotation et de désulfuration.

De tels agents complexants sont particulièrement recherchés pour l'extraction de composés poliaromatiques présents dans les produits hydrocarbonés, tels que les dérivés du thiophène, notamment le dibenzothiophène et ses dérivés, ou encore les composés azotés de type pyrrole, indole, carbazole et leurs dérivés. La présence de ces composés est généralement peu souhaitable dans les combustibles car ils sont pour ceux-ci des sources de pollution majeure de l'atmosphère, sous forme d'oxydes de soufre, générateurs des pluies acides, et d'oxydes d'azote ou de carbone, responsables de l'augmentation de la température du globe et la détérioration de la couche d'ozone. Pour réduire ces phénomènes, les pays industrialisés ont établi des normes qu'il est parfois difficile de respecter. Ainsi, pour atteindre les teneurs en soufre ou en azote envisagées pour les années 2005 et 2010, il faut nécessairement convertir ou extraire des produits hydrocarbonés ces composés réfractaires aux procédés d'hydrotraitements traditionnels.

Différents types de procédés, tels que l'hydrotraitements profond, ont été décrits pour extraire ces composés réfractaires, voire modifier leur structure chimique. Une autre voie consiste à éliminer les dérivés benzothiophéniques par adsorption sur des supports solides à base de carbone activé ou d'oxydes métalliques réfractaires, notamment de silice-alumines et/ou de zéolithes, décrits dans le brevet U.S. N° 5 454 933. D'autres procédés consistent à oxydésulfurer des hydrocarbures, comme décrit dans la demande de brevet français N° 2 802 939, en utilisant des systèmes d'extraction, liquide/liquide ou solide/liquide.

Pour la déazotation, de nombreux procédés proposent l'extraction des composés azotés soit basiques, soit neutres, par

adsorption sur un solide constitué généralement d'une masse de contact acide ou un charbon actif, ou par extraction liquide/liquide, comme décrit dans les brevets EP 278 694, FR 2 589 159, US 4 410 421, US 4 521 299 et US 4 529 504. Un autre procédé d'extraction de composés azotés consiste en un passage sur des masses de contact échangeuses d'ions telles que décrites par G.Marcelin dans « Shale oil denitrogenation with ion exchange-Evaluation of ion-exchange absorbents and resin treatment procedures », dans Ind. Eng. Chem. Process des. Dev., Vol.25, pp747-756, 1986.

Tous ces procédés d'extraction ne permettent généralement d'extraire qu'une partie des composés polyaromatiques éventuellement soufrés et azotés, et non d'atteindre toujours les teneurs en soufre et en azote visées par les normes internationales pour les années à venir. En outre, les problèmes de régénération totale des supports ou de récupération totale des réactifs après réaction ne sont pas encore complètement résolus.

Pour la désulfuration des gazoles, notamment par élimination des composés dibenzothiophéniques, les Demandéresses ont développé un procédé de traitement décrit dans la demande internationale de brevet WO 98/56 875, consistant à mettre les composés dibenzothiophéniques du gazole en contact avec des réactifs comprenant au moins un agent complexant accepteur π pour former un complexe donneur-accepteur par transfert de charges électroniques. Cependant, ces réactifs peuvent être entraînés dans le milieu traité, car ils sont trop solubles, et ils ne sont pas toujours récupérables.

En conséquence, les Demandéresses se sont intéressées à l'obtention de matériaux complexes qui soient stables et peu coûteux, qui ne soient pas solubles dans les composés hydrocarbonés, et qui soient régénérables.

La présente invention a par conséquent pour premier objet un agent complexant comportant au moins un support solide et un accepteur d'électrons π , caractérisé en ce que l'accepteur d'électrons π est un composé organique et possède un niveau d'énergie de la LUMO inférieur ou égal à -1 eV, et en ce que cet accepteur d'électrons est greffé par un composé de liaison sur une surface organique du support.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par accepteur d'électrons π une molécule acceptrice d'électrons

qui est apte à former des interactions $\pi-\pi$ et/ou $\pi-n$ avec d'autres molécules organiques donneuses d'électrons n ou π , telles que décrites par Jerry March (Advanced Organic Chemistry, pp 79-82, Fourth Ed., Wiley & Sons, 1992, New York) et Christian Reichardt (Solvent and solvent effects in organic chemistry, pp 17-25, 2nd Edition, VSH, Basel, 1988).

Dans cette définition de l'accepteur π , on exclut en particulier toutes les acides de type Brönsted ainsi que les acides de Lewis inorganiques.

Par ailleurs, le terme LUMO (de l'anglais « Lowest Unoccupied Molecular Orbital ») désigne l'orbitale électronique la plus basse vacante d'une molécule. Il quantifie donc le niveau de déficience des orbitales π , cette déficience étant suffisante pour attirer les électrons provenant d'orbitales de molécules voisines donneuses d'électrons. Les modes de détermination du niveau d'énergie de la LUMO sont décrits dans de nombreux ouvrages, parmi lesquels celui de Nguyen Trong Anh intitulé « Introduction à la chimie moléculaire » des éditions Ellipses, 1994, Chapitre II, pages 46 à 70. Les valeurs de la LUMO sont déterminées notamment par la méthode de calcul semi-empirique dite PM3, par utilisation du logiciel HyperChem 4.0, commercialisé par la société Hypercube Inc. On peut, de la même façon, calculer une valeur de HOMO (de l'Anglais « Highest Occupied Molecular Orbital »), qui sera utilisée ci-après et qui correspond à l'excédent électronique de l'orbitale la plus haute.

Parmi les avantages de la présente invention, l'immobilisation de l'accepteur π sur le support est essentielle, car elle permet de limiter la solubilisation de l'accepteur π dans la phase organique à traiter, rendant ainsi sa mise en oeuvre plus facile.

En outre, les Demandeur·ses ont mis en évidence qu'en combinant judicieusement les natures du support et de l'accepteur π , il est possible d'obtenir des agents complexants aptes à extraire sélectivement les composés aromatiques ou les composés polyaromatiques azotés ou encore les composés polyaromatiques soufrés.

Pour permettre la formation de complexes à transfert de charge entre les accepteurs π et les molécules polyaromatiques, éventuellement azotées et/ou soufrées, en vue de les extraire des

hydrocarbures raffinés, l'accepteur π selon la présente invention comprend avantageusement au moins un groupement insaturé et au moins une fonction électro-acceptrice.

5 Parmi les accepteurs π susceptibles d'être utilisés, on préfère les accepteurs π choisis parmi les composés mono- et polyaromatiques du groupe constitué par les quinones, les fluorénones, les anthraquinones, les anhydrides aromatiques et leur dérivés.

10 De préférence, l'accepteur π préféré est choisi parmi les accepteurs π possédant un niveau d'énergie de la LUMO inférieur ou égal à - 2 eV.

En outre, la molécule constituant l'accepteur π est la plus plane possible.

15 De préférence, l'accepteur π comprend deux cycles insaturés de 5 ou de 6 atomes de carbone, non adjacents et formant un angle dièdre α supérieur ou égal à 150 degrés.

Dans un mode préférentiel de la molécule constituant l'accepteur π , l'angle β formé par les cycles insaturés et leurs substituants est inférieur ou égal à 30 degrés.

20 Parmi les molécules utilisables selon l'invention, l'accepteur π préféré est choisi parmi les fluorénones, les anhydrides aromatiques et leur dérivés. On préfère les accepteurs π qui permettent la plus forte interaction orbitalaire avec la molécule à extraire, donc la plus spécifique pour l'extraction envisagée.

25 Pour que l'effet électro-attracteur de l'accepteur π soit maximum, les fonctions électro-acceptrices peuvent être choisies parmi les groupements sulfurés, sulfoxydés, nitrés et nitriles, les groupements halogénures et halogénures d'alkyle, les groupements carboxyliques, alkylcarboxyliques et leurs dérivés carboxylates, les groupements anhydrides, aldéhydes et cétones, les groupements chlorures d'acides carboxyliques, les groupements hydrazones et oximes, les groupements imines, imides, amides et carbamides, les groupements acétyléniques et les groupements éthyléniques, éventuellement cyanosubstitués.

30 Dans l'agent complexant selon la présente invention, le support comprend avantageusement au moins un polymère, ce polymère enrobant éventuellement un autre polymère, un oxyde réfractaire ou tout autre solide. De tels supports, obtenus par enrobage,

peuvent être économiquement plus intéressants que le polymère, utilisé seul.

Cependant, dans cette sélection, on ne choisira que des supports n'absorbant pas plus de 10 % en poids de composés mono- et diaromatiques et, de préférence, pas plus de 6 % en poids, car l'extraction de ces composés mono- et diaromatiques peut représenter une perte importante en volume et en qualité des mélanges hydrocarbonés traités. Pour déterminer cette rétention de composés aromatiques, on introduit par exemple de l'ordre de 10 g de support et 40 g de gazole dans une enceinte fermée qu'on agite et qu'on ouvre après 24 heures de contact. Le mélange est ensuite filtré et le support récupéré est lavé au pentane pour éliminer les paraffines éventuellement adsorbées, puis au toluène. Après évaporation du toluène, le résidu organique obtenu est pesé pour déterminer le pourcentage en poids de rétention de composés aromatiques par rapport au poids du support initial.

Dans le cadre de l'invention, le polymère constituant tout ou partie du support comprend avantageusement des motifs choisis parmi les motifs styrène, divinylbenzène, méthacrylate, acrylate, acrylamide, acrylonitrile et leurs dérivés.

Dans un mode préféré, le polymère du support est choisi dans le groupe constitué par le polyglycidylméthacrylate, les polystyrènes commerciaux, les polystyrènes macroporeux et les polystyrènes synthétisés en émulsion concentrée, appelés « polyhipe ».

Le support peut également être constitué de charbon actif n'absorbant pas plus de 10 % en poids de composés mono- et diaromatiques, de préférence pas plus de 6 % en poids.

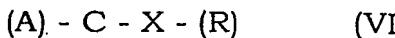
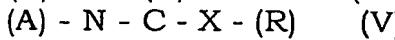
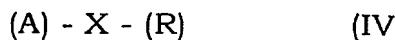
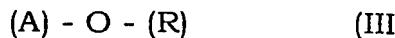
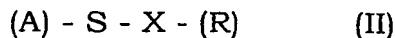
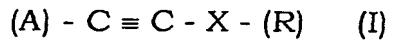
Pour immobiliser un accepteur π sur le support, le composé de liaison - ou "linker" en anglais - peut former une liaison ionique ou une liaison covalente.

Ainsi, lorsque le composé de liaison forme une liaison ionique, il comprend deux groupements ioniques ou ionisables de signes opposés choisis parmi les radicaux carboxyliques, sulfoniques, ammonium, mono- et polyalkyl-ammonium, chacun d'eux étant fixé sur l'un ou l'autre du support ou de l'accepteur π .

Dans un mode préféré, le composé de liaison comprend un groupement basique sur le support et un groupement acide sur l'accepteur π .

5 Dans un mode préféré, l'agent complexant présentant une liaison ionique est constitué d'un support choisi parmi les résines échangeuses d'anions comprenant des groupements ammonium et mono- ou polyalkylammonium et d'au moins un accepteur π choisi parmi les polynitrofluorènones substituées par un groupement sulfonique ou carboxylique.

10 Lorsque le support et l'accepteur π sont liés par une liaison covalente, le composé de liaison assure une liaison représentée par une des formules ci-après :



(A) - CH₂ - Y - X - (R) (VII), où Y est un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre,

25 dans lesquelles (A) est l'accepteur π , (R) est le support, X est un radical du groupe constitué par les composés de formule - (CH₂)_n - Z, avec Z choisi parmi COO, O et S, n étant un nombre entier compris entre 2 et 6.

30 Lorsque l'accepteur π a un squelette fluorénique, le composé de liaison peut comprendre avantageusement une liaison N-N ou une double liaison C=N.

35 Pour de telles liaisons, on utilise avantageusement un composé de liaison choisi parmi les amines, les hydroxylamines les aldoximes, les cétoximes et les hydrazines. De préférence, la liaison est assurée par une liaison hydrazone ou une liaison imine.

Dans un mode préféré de l'invention, les agents complexants comprennent un accepteur π substitué par au moins deux groupements

nitrés, éventuellement un radical nitrile et le composé de liaison lié au support.

Dans tous les modes possibles de réalisation de l'invention, l'agent complexant contient plus de 0,2 mmole /g d'accepteur π greffé au support.

Un deuxième objet de l'invention est l'utilisation de l'agent complexant défini ci-dessus dans tous les traitements de désulfuration, de déazotation et de désaromatisation de charges contenant des composés aromatiques dans les industries pétrolières, pétrochimiques ou chimiques. Dans les traitements de raffinage de coupes pétrolières, ces agents peuvent être utilisés avant ou après hydrotraitements des charges contenant des composés aromatiques, parfois soufrés et/ou azotés.

Un troisième objet de l'invention est l'utilisation de l'agent complexant défini ci-dessus dans des procédés pharmaceutiques et agrochimiques de purification des composés mono- et polyaromatiques, comprenant éventuellement un hétéroatome d'oxygène, d'azote ou de soufre, dans leurs cycles.

Un quatrième objet de l'invention est constitué par un procédé de régénération de l'agent complexant défini ci-dessus. La régénération de cet agent consiste à entraîner les composés aromatiques formant un complexe à transfert de charge avec l'accepteur π du dit agent complexant pour redonner à ce dernier sa forme originelle. Il est nécessaire d'éluer le dit agent complexant par un solvant donneur d'électrons permettant d'établir une interaction donneur-accepteur avec l'accepteur π de l'agent complexant, afin de déplacer les composés polyaromatiques, éventuellement soufrés et azotés, retenus sur le lit d'agents complexants. Avantageusement, le niveau d'énergie de la HOMO du dit solvant est supérieur à -9,80 eV.

Parmi les solvants de régénération susceptibles d'être utilisés, on préfère le benzène, le toluène, le xylène et les coupes pétrolières aromatiques, notamment les coupes fortement concentrées en composés aromatiques de C₉ à C₁₂.

Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés en vue d'illustrer l'invention, mais ils ne visent pas à en limiter la portée.

Les figures 1 à 5 des dessins annexés sont des diagrammes illustrant des résultats d'essais décrits dans les exemples.

EXEMPLE I

Dans le présent exemple sont décrits différents modes de préparation des agents complexants selon l'invention, la synthèse du support ou de l'accepteur π , et les réactions des composés de liaison avec les supports, puis avec les accepteurs π . On ne sortirait pas du cadre de l'invention, si l'on synthétisait les agents complexants en faisant d'abord réagir le composé de liaison sur l'accepteur π , puis sur le support.

Dans le Tableau I ci-après sont données les correspondances des sigles utilisés pour définir les supports, les composés de liaison et les accepteurs π .

15

TABLEAU I

Abréviations	Support
PL	Polystyrène de synthèse
PA	Polystyrène de la Société Aldrich
PH	Polyhipe
PS	Silice recouverte de polystyrène
PG	Polyglycidylmétacrylate ou PGMA
PF	Polystyrène Fluka
	Composé de liaison
NN	Hydrazine
ON	Hydroxylamine
N	Amine
	Accepteur π
TNF	Mélange 80/20 de tri et tétra nitrofluorénone
PY	Dianhydride pyromellitique
TCN	4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone

1) Synthèse des supports :

20

a) Synthèse du support à base de polystyrène macroporeux PA et PL:

Les supports PA et PL sont obtenus par chlorométhylation de polystyrène commercial PS/DVB (300-800 μm) commercialisé par la

société Aldrich (Réf. 42,698-9) pour PA, et de polystyrène synthétisé ci-après pour PL.

Pour préparer le polystyrène utilisé pour obtenir le support PL, on opère comme suit. Dans un réacteur d'1 l, thermorégulé, sous agitation mécanique, on introduit 500 ml d'eau distillée et 6,25 g de polyvinylpyrrolidone (masse moléculaire en poids Mw d'environ 29000 g/mol). On ajoute à cette solution un mélange de 75 ml de styrène, 50 ml de divinylbenzène (55 %), 30 ml de toluène, 90 ml de cyclohexanol et 1,25 g d'AIBN (2,2'-azobisisobutyronitrile). La suspension est agitée sous atmosphère d'azote, puis chauffée pendant 5 heures à 80°C. On laisse alors revenir la suspension à la température ambiante sous agitation. Le polymère obtenu est filtré sur fritté, lavé à l'eau, à l'acétone, puis séché au pentane. Le polymère est ensuite tamisé. Seules les billes dont la taille est comprise entre 100 et 500 µm sont conservées.

La chlorométhylation des billes de polystyrène commercial ou synthétisé précédemment est effectuée dans un réacteur de 5 l muni d'une agitation mécanique. On introduit 430 g de polystyrène PA ou PL et 70,5 g d'éther chlorométhylique obtenu selon la méthode décrite par J. Stadlwieser (*Synthesis*, 1985, 490) en solution dans 150 ml de CHCl₃ et 50 ml de SnCl₄. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, les billes de PA ou de PL sont lavées successivement avec dioxane/eau, eau, tétrahydrofurane (THF), pentane. Le dosage par analyse élémentaire indique le taux de fonctionnalisation de ces supports en mmol de Cl par gramme de résine.

b) Synthèse des supports PH et PS

Les supports PH ont été obtenus par application de la méthode décrite par J. M. Williams et D. A. Wroblewski, (*Langmuir*, (1988), 4, 656-662). Les supports PS ont été obtenus par application des méthodes décrites par O. Itabashi et T. Oto (*Chem. Indus.*, (1986), 287), et K. Soai, M. Watanabe et A. Yamamoto (*J. Org. Chem.*, (1990), 55, 4832-4835).

c) Synthèse du support PG

Le support est préparé en suivant le mode opératoire décrit dans la littérature par F. Svec et J. Hradil (*Angew. Makromol. Chem.* 1983, 115, 13-22). Seules, les billes dont la taille est comprise entre 80 et 500 µm sont conservées.

2) Réaction des composés de liaison sur les supports.a) Réaction de NN (hydrazine)

Deux modes de synthèse ont été mises en oeuvre selon le type de support.

5

i) Sur les supports PA, PH et PS

Dans un réacteur de 5l, on introduit 618 g de support et 2000 ml d'éthanol. On ajoute alors 800 ml d'hydrazine NN à 35% en poids dans de l'eau à température ambiante, puis le mélange est chauffé à 60°C pendant 24H. Les billes de PA-NN, ou PH-NN ou PS-NN sont alors filtrées sur fritté, lavées successivement avec de l'eau, de l'éthanol puis avec du pentane.

10

ii) Sur les supports PG

Dans un réacteur, on introduit 10 g de support PG (28 mmol de fonction époxyde, 1 éq.) dans 200 ml d'éthanol. La suspension est agitée mécaniquement et on ajoute goutte à goutte 4 ml d'hydrazine NN à 35% dans de l'eau (42,2 mmol, 1,5 éq.). On porte le milieu réactionnel à 60°C pendant 8 heures et on laisse à température ambiante pendant la nuit. Après filtration, le composé PG-NN est lavé à l'eau et à l'éthanol.

15

b) Réaction de ON sur les supports PA, PF et PG

20

i) Sur PA ou PF

On dissout 13,75 mmol de N-hydroxyphthalimide ou ON(1) dans 45 mL de DMSO, on ajoute ensuite 13,2 mmol de K₂CO₃ (1,9 g), puis on introduit ensuite 6,5 g de support PA ou PF. Le milieu est agité 24 heures à 80°C. Le support PF est ensuite lavé successivement à l'eau, à l'éthanol, à l'acide acétique, au toluène, puis à l'éthanol. La totalité du support est engagée dans l'étape suivante, où l'on ajoute 80 ml d'hydrazine 1M dans le THF. Le mélange est agité 24 heures à 60°C puis le composé PA-ON ou PF-ON est abondamment lavé à l'eau, puis à l'éthanol, et enfin séché.

25

ii) Sur PG

Dans un réacteur de 5l, on dissout dans 2,4 l de diméthyl formamide (DMF), 245,7 g (3,36 mol) d'acétoxime ou ON (2) et on ajoute 510 g (3,7 mol) de K₂CO₃. La suspension est chauffée à 80°C, puis 400 g de résine PG sont ajoutés. La suspension est agitée à 80°C pendant 24 heures. Après filtration, lavage à l'eau, puis à l'éthanol, le composé PG-ON est séché.

30

35

c) Réaction de N sur un support PA

Les supports PA aminométhylés ou PA-N sont synthétisés
5 suivant la méthode de Zikos (Zikos, Ferderigos, *Tetrahedron Lett.*, (1995), 36, 3741).

3) Synthèse des accepteurs π

Trois accepteurs π ont été utilisés : le dianhydride pyromellitique (PY) vendu par Aldrich sous la référence 41,228-7, le mélange 80/20 de tri- et tétranitrofluorénone (TNF) et la 4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone (TCN), ces deux derniers étant préparés comme décrit ci-après.

a) Synthèse du mélange 80/20 de tri- et tétra-nitrofluorénone (TNF)

Une solution de 40,23 g de fluorénone (0,223 mol, 1 éq.) dans 15 300 ml de H_2SO_4 (5,62 mol, 25 éq.) est coulée sur un mélange de 64 ml de H_2SO_4 (1,2mol, 5,4 éq.) et 64 ml de HNO_3 (1,42 mol, 6,4 éq.) chauffé à 70°C. A la fin de l'addition, la température du mélange final est de 135°C ; elle est maintenue pendant 5 h. Après refroidissement, ce 20 mélange est hydrolysé dans un bain de glace et le précipité formé est filtré, lavé à l'eau jusqu'à pH neutre, puis séché pour donner le mélange 80/20 de tri/tétranitrofluorénone ou TNF.

b) Synthèse de la 4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone (TCN)

La 4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone ou TCN est synthétisée 25 par cyanation de la 4,5-dibromo-2,7-dinitrofluorénone avec CuCN dans le DMF en s'inspirant de la méthode de Friedman *et al.* (Friedman L., Shechter H., *J. Org. Chem.*, (1961), 26, 2522). Ainsi, on mélange sous atmosphère d'azote, 736 mg de 4,5-dibromo-2,7-dinitrofluorénone, 350 mg de CuCN (2,2 éq.) et 8 ml de DMF à 140°C pendant 4 heures. Le 30 mélange est refroidi jusqu'à la température ambiante et le solvant est évaporé. On reprend le solide avec de l'acétate d'éthyle et on lave la phase organique avec une solution aqueuse de soude à 10%, puis à l'eau distillée et avec une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant de la phase organique est évaporé. 35 On récupère 630 mg d'un solide marron foncé, qui est purifié sur colonne de silice en utilisant le dichlorométhane comme éluant. On récupère 120 mg de 4,5-dicyano-2,7-dinitrofluorénone pure ou TCN.

c) Caractéristiques des accepteurs π utilisés

Le Tableau II ci-après donne les caractéristiques physiques de chacun de ces accepteurs π .

5

TABLEAU II

Accepteurs π	LUMO (eV)	α (degrés)	β (degrés)
TNF (tri)	-2,94	180	0
(tétra)	-3,34	158	25
PY	-2,67	180	0
TCN	-3,03	180	0

4) Fixation des accepteurs π sur les composés de liaison liés aux supports

10 Selon le type d'accepteur π et le type de combinaison composé de liaison/support, différents types de réaction sont possibles.

a) Immobilisation de TNF sur des combinaisons X-NN :

i) avec X= PA, PL, PS ou PH

15 Dans un ballon à trois cols dit "tricol" de 100 ml, on introduit 50 ml de toluène, 5 ml d'acide acétique, 3 g de TNF. La suspension est chauffée jusqu'à dissolution de la TNF, puis 10 g de X-NN sont ajoutés. La suspension est encore agitée pendant 24 heures à 40°C, puis le solide résultant, X-NN-TNF, est filtré sur fritté, lavé abondamment au toluène, puis séché au pentane. Le dosage par analyse élémentaire et par analyse infrarouge par transfert de Fourier (en anglais Infra Red Fourier Transfer IRFT) permet de déterminer le taux d'immobilisation de TNF en mmole par gramme de support.

	X-NN	Taux d'immobilisation
25	PA-NN	0,60 mmol/g
	PL-NN	0,18 mmol/g
	PS-NN	0,14 mmol/g
	PH-NN	0,76 mmol/g
	PL-NN	0,22 mmol/g

ii) avec X=NN

On dissout 6,7 g de TNF(20,89mmol) dans du toluène à chaud. On ajoute 9 g de PG-NN et on porte le mélange au reflux. L'eau

formée lors de la condensation de TNF sur NN est éliminée au moyen d'un appareil Dean - Stark. Après 4 heures de reflux, le milieu réactionnel est refroidi, puis filtré, et le filtrat est lavé au toluène.

Le taux d'immobilisation mesuré de TNF est de 0,22 mmol/g de support.

5 **b) Immobilisation de TCN sur PL-NN :**

Dans un tricol de 100 ml, on introduit 50 ml de toluène, 5 ml d'acide acétique, 3 g de TCN. La suspension est chauffée jusqu'à dissolution de la TCN, puis 10 g de PL-NN sont ajoutés. La suspension est encore agitée pendant 24 heures à 40°C, puis le solide résultant, PL-NN-TNF, est filtré sur fritté, lavé abondamment au toluène puis séché au pentane. Le taux d'immobilisation est de 0,22 mmole/g de support.

10 **c) Immobilisation de TNF sur des combinaisons X-ON, avec
X= PF ou PG**

15 *i) TNF sur PF-ON*

La TNF est dissoute à 50°C dans un mélange de 650 ml de toluène et 65 ml d'acide acétique. On refroidit vers 30°C, puis on ajoute 20 g de composé PF-ON. Le mélange est agité à 30°C pendant trois jours. Le solide obtenu, PF-ON-TNF, est lavé au toluène sur fritté puis 4 heures au soxhlet. Le dosage par analyse élémentaire et par IRFT indique un taux d'immobilisation de 0,74 mmol/g de support.

20 *ii) TNF sur PG-ON*

On dissout 71 g de TNF (219 mmol) dans 1,8 l d'acide acétique. Le mélange est porté à reflux pendant 3 jours en présence d'acide p-toluène sulfonique. Le milieu réactionnel est filtré sur fritté et le solide récupéré est lavé au toluène sur fritté.

Le taux d'immobilisation de TNF est de 0,56 mmol/g de support.

25 **d) Immobilisation de PY sur PA-N**

Le dianhydride pyromellitique (PY) est immobilisé sur PA-N pour former l'agent complexant PA-N-PY dans les conditions décrites par Shao *et al.* (Shao H., Zhang Q., Goodnow R., Chen L., Tam S., *Tetrahedron Lett.*, (2000), 41, 4257).

30 Le dosage par analyse élémentaire et par IRFT indique un taux d'immobilisation de 0,4 mmol/g de support.

35 Le dosage par analyse élémentaire et par IRFT indique un taux d'immobilisation de 0,2 mmol/g de support.

e) Immobilisation de TNF sur PA-N

Dans un tricol de 1 l, on introduit 500 ml de toluène, 50 ml d'acide acétique et 15,6 g de TNF (48mmol). Le mélange est chauffé 5 jusqu'à dissolution de l'accepteur, puis 8 g de PA-N sont ajoutés. On agite le mélange encore pendant 3 jours à 30°C, puis il est filtré sur fritté et le solide récupéré est lavé abondamment au toluène, puis au pentane.

Le dosage par analyse élémentaire et par IRFT indique un taux 10 d'immobilisation de 0,76 mmol/g de support.

Les produits testés ultérieurement obtenus par les procédés de synthèse décrits ci-dessus sont :

PA-NN-TNF, PG-NN-TNF, PA-N-TNF, PA-N-PY, PA-ON-TNF, PG-ON-TNF et PG-ON-TNF

EXEMPLE II

Dans le présent exemple, les agents complexants selon l'invention décrits dans l'Exemple I sont testés en désulfuration et/ou en déazotation sur quatre types de charges hydrocarbonées, deux charges de gazole straight run (GO1) et (GO2), une charge de gazole hydrotraité (GO3) et une charge LCO (Light Cycle Oil), provenant d'un craquage catalytique. Les caractéristiques de ces charges sont données 20 dans le Tableau III ci-après.

TABLEAU III

Caractéristiques	GO1	GO2	GO3	LCO
Densité (g/cm ³)	0,853	0,870	0,838	0,925
Soufre (ppm)	13300	14300	385	15400
Azote (ppm)	104	360	33	858
Distillation (°C)				
PI	181	244	174	129
10%	255	287	246	223
50%	311	325	305	294
90%	369	355	363	365
PF	396	368	393	408
Benzothiophènes (% en poids)	5,3	4,8	-	9,1
Dibenzothiophènes (% en poids)	3,5	4,6	-	(total)
Monoaromatiques	13,4	11,4	21,9	18,1
Diaromatiques	8,6	14,0	5,0	35,4
Triaromatiques (% en poids)	1,3	6,9	0,1	5,6 *

* et 3,8 % en poids de polyaromatiques supérieurs

5 Les essais en désulfuration et en déazotation ont été effectués dans un réacteur fonctionnant en discontinu, avec certains des agents complexants décrits dans l'Exemple I, dans les conditions suivantes :

- pression atmosphérique,

- rapport massique R charge/agent complexant (voir Tableau V ci-après),

10 - réacteur fermé.

On introduit dans un réacteur de 100 ml équipé d'un agitateur mécanique 10 g d'hydrocarbures (charge) et x g d'agent complexant selon l'invention. Après réaction les hydrocarbures sont filtrés, puis analysés leurs teneurs en soufre et en azote sont déterminés. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

Essai	Agent	Charge	R	Etage	T (°c)	Temps contact	S final (ppm)	ΔS (%)	N final	ΔN (%)
1	PA-ON-TNF	GO1	2	1	Ambiante	24h	11110	16	-	-
2	PA-ON-TNF	GO3	2	1	Ambiante	24h	110	72	-	-
3	PA-N-TNF	GO1	2	1	Ambiante	24h	11390	14	-	-
4	PA-N-PY	GO1	2	1	Ambiante	24h	12410	7	-	-
5	PG-ON-TNF	LCO	2	1	Ambiante	20h	14476	6	-	-
6	PG-ON-TNF	LCO	3	1	50	1h30	14940	3	440	49
7	PG-ON-TNF	LCO	3	2	50	1h30	-	-	240	72
8	PG-ON-TNF	LCO	3	3	50	1h30	-	-	125	85
9	PG-ON-TNF	LCO	3	4	50	1h30	-	-	77	91
10	PG-ON-TNF	LCO	3	1	50	1h30	-	-	45	95
11	PG-ON-TNF	GO2	3	1	Ambiante	1h	-	-	160	55
12	H ⁺ (a)	GO2	14	1	Ambiante	20h	-	-	240	33
13	PG-ON-TNF	GO2 (b)	3	3	30	1h30	13730	4	35	90
14	PG-ON-TNF	GO2 (b)	6	4	30	1h30	-	-	25	93
15	PA-NN-TNF	GO1	2	1	Ambiante	24h	10690	20	13	87
16	PA-NN-TNF	GO3	2	1	30	4h	160	58	0	100
17	PA-NN-TNF	GO3 (c)	2	2	30	4h	83	78	-	-
18	PA-NN-TNF	GO3 (c)	2	3	30	4h	50	87	-	-
19	PG-NN-TNF	GO2	3	1	Ambiante	1h	13730	4	162	55

(a) LCO a été traité une à trois fois par PG-ON-TNF.

(b) H⁺ est une résine échangeuse d'anions Amberlite IR-120 commercialisée par la société FLUKA.

(c) GO2 a été traité une fois par H⁺ et 2 ou 3 fois par PG-ON-TNF

(d) GO2 a été traité une à deux fois par PA-NN-TNF.

5

10

En ce qui concerne la désulfuration, on constate que, pour les charges riches en soufre (teneur en soufre supérieure à 10000 ppm), l'efficacité des agents complexants varie de 7 à 20%, tandis qu'elle est

nettement supérieure (>50%) pour des charges contenant moins de 500 ppm de soufre. Le meilleur agent complexant exemplifié ici pour la désulfuration est le PA-NN-TNF. Son efficacité aux basses teneurs en soufre peut être nettement améliorée lorsque le traitement est répété, 5 comme on le voit dans les essais 16 à 18, qui utilisent pour chaque étape un agent complexant neuf : ici, chaque étape permet d'extraire de 40 à 58% du soufre contenu dans le gazole traité.

Ce même support PA-NN-TNF, ainsi que les supports PG-NN-TNF et PG-ON-TNF, ont une bonne activité en déazotation, les deux 10 derniers étant plus sélectifs vis-à-vis de l'azote, mais peu efficaces en désulfuration (voir essais 13, 19 et 6).

Lorsque les azotes basiques sont préalablement éliminés par passage sur la résine H⁺ (essai 12), la déazotation sur l'agent PG-ON-TNF (essais 13 et 14) permet d'éliminer en trois étapes 93% des 15 composés azotés non basiques présents dans le milieu, ce qui permet d'atteindre jusqu'à 25 ppm d'azote dans les hydrocarbures.

Les tests en discontinu utilisant pour chaque étape un agent PG-ON-TNF neuf pour déazoter du LCO montrent qu'on obtient une 20 déazotation constante de 38 à 45% par test et une déazotation quasi complète (95%) après 4 étapes de déazotation en continu (voir essais 6 à 10).

EXEMPLE III

Dans le présent exemple, on compare l'efficacité des agents 25 complexes utilisés pour désulfurer et déazoter une charge de type gazole, avant et après régénération du lit d'agents complexes par différents solvants ayant des niveaux d'énergie de la HOMO selon l'invention, et la stabilité de ces agents complexes après plusieurs cycles d'utilisation et de régénération.

Un gazole GO3 a été désulfuré, déazoté et désaromatisé sur 30 un agent complexant PA-NN-TNF préparé selon l'Exemple I.

Les conditions opératoires du test sont les suivantes :

- pression atmosphérique,
- température : 50°C,
- vitesse spatiale horaire (v/v/h) : 0.5 h⁻¹,

35 - mode dit "upflow" (flux montant vers le lit fixe d'agents complexes).

Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 1 des dessins annexés. Ils sont exprimés en % d'adsorption pour chaque classe de composé (soufrés, azotés, mono- et poly-aromatiques) en fonction du catage. On entend par catage le rapport du volume de gazole traité sur le volume d'agents complexants utilisés.

L'agent complexant testé PA-NN-TNF est capable de réduire la teneur en soufre de 330 à 50 ppm pour un catage correspondant à 2,5 volumes de gazole par volume d'agent complexant. A ce niveau de catage, la déazotation reste très élevée et au moins égale à 98%. De même, plus de la moitié des poliaromatiques sont éliminés, alors que les mono-aromatiques ne sont pas complexés.

Pour comparer l'efficacité des solvants ayant un niveau d'énergie de la HOMO supérieur à - 9,75 eV, le solide ainsi utilisé a été régénéré par trois solvants :

- le toluène (HOMO = - 9,44 eV)
- une coupe xylène :
 - *orthoxylène (HOMO = -9,29 eV)
 - *métaxylène (HOMO = -9,18 eV)
 - *paraxylènes (HOMO = -9,29 eV)
- une coupe base aromatique lourde (BAH) correspondant à une coupe aromatique de réformeur contenant 95% de monoaromatiques et 5 % de poliaromatiques (naphtalène, HOMO = -8,84 eV).

Les conditions de régénération sont les suivantes :

- pression atmosphérique,
- température : 50°C,
- vitesse spatiale horaire (v/v/h) : 1h⁻¹,
- mode : "upflow".

L'efficacité comparée de ces trois solvants est illustrée par les courbes de la figure 2 pour une récupération des composés soufrés retenus sur le lit d'agents complexants PA-NN-TNF.

Pour tester la résistance et la stabilité du lit d'agents complexants, on a effectué plusieurs cycles de déazotation/désulfuration-régénération sur ce même lit d'agents complexants PA-NN-TNF comme décrit ci-dessous :

- après cycle 1: régénération au toluène à co-courant,
- après cycle 2: régénération au toluène à contre-courant,

- après cycle 3: régénération au toluène à contre-courant,
- après cycle 4 : régénération au toluène à contre-courant,
- après cycle 5 : régénération au BAH à contre-courant,
- après cycle 6 : régénération aux xylènes vierges à contre-courant.

On a opéré pour chaque cycle dans les mêmes conditions de désulfuration et déazotation, ces étapes étant séparées par une étape de régénération telle que décrite précédemment : les performances en désulfuration, déazotation et déaromatisation ont été mesurées pour chaque cycle.

Les résultats sont présentés sur les figures 3, 4 et 5. Ils montrent que le lit d'agent complexant PA-NN-TNF est encore suffisamment stable après au moins cinq cycles de désulfuration/déazotation-régénération dans les conditions opératoires données, avec un catage de 2,5 volumes de gazole par volume d'agent complexant.

Pour vérifier la régénérabilité des agents complexants selon l'invention, la teneur en TNF dans l'agent complexant a été mesurée par analyse élémentaire et par IRFT, avant et après les cycles de fonctionnement. Les résultats sont donnés dans le Tableau VI ci-dessous.

TABLEAU VI

	Avant essais	Après 6 cycles
meg de TNF/g agent complexant	0,69 ($\pm 0,5$)	0,72 ($\pm 0,5$)

Ces résultats montrent qu'il n'y a aucun lessivage des agents complexants entraînant le départ de la TNF par le gazole ou les solvants.

REVENDICATIONS

1. Agent complexant comportant un support et un accepteur d'électrons π , caractérisé en ce que l'accepteur d'électrons π est un composé organique et possède un niveau d'énergie de la LUMO inférieur ou égal à -1 eV, et en ce que cet accepteur d'électrons est greffé par un composé de liaison sur une surface organique du support.
5
2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'accepteur π comprend au moins un groupement insaturé, au moins une fonction électro-acceptrice.
- 10 3. Agent selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'accepteur π est choisi parmi les composés mono- et polyaromatiques du groupe constitué par les quinones, les fluorénones, les anthraquinones, les anhydrides aromatiques et leur dérivés.
- 15 4. Agent selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'accepteur π possède un niveau d'énergie de la LUMO inférieur ou égal à -2 eV.
- 20 5. Agent selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'accepteur π comprend deux cycles insaturés de 5 ou de 6 atomes de carbone, non adjacents, éventuellement substitués, formant un angle dièdre α supérieur ou égal à 150 degrés.
6. Agent selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'angle β formé par les cycles insaturés et leurs substituants est inférieur ou égal à 30 degrés.
- 25 7. Agent selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'accepteur π est choisi parmi les fluorénones, les anhydrides aromatiques et leurs dérivés.
8. Agent selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que la fonction électro-acceptrice est choisie parmi les groupements sulfurés, sulfoxydés, nitrés et nitriles, les groupements halogénures et halogénures d'alkyle, les groupements carboxyliques, alkylcarboxyliques et leurs dérivés carboxylates, les groupements anhydrides, aldéhydes et cétones, les groupements chlorures d'acides carboxyliques, les groupements hydra zones et oximes, les groupements imines, imides, amides et carbamides, les groupements acétyléniques et les groupements éthyléniques, éventuellement cyanosubstitués.
30
35
9. Agent selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le support comprend au moins un polymère, ce polymère enrobant

éventuellement un autre polymère, un oxyde réfractaire ou un autre solide.

10. Agent selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le support est apte à absorber au plus 10 % en poids de composés mono- et diaromatiques.

11. Agent selon la revendication 10 caractérisée en ce que le support est apte à absorber au plus 6 % en poids de composés mono- et diaromatiques.

12. Agent selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le support comprend au moins un polymère choisi parmi les polymères comprenant des motifs styrène, divinylbenzène, méthacrylate, acrylate, acrylamide, acrylonitrile et leurs dérivés.

13. Agent selon la revendication 11, caractérisé en ce que le polymère du support est choisi dans le groupe constitué par le polyglycidyméthacrylate, les polystyrènes commerciaux, les polystyrènes macroporeux et les polystyrènes synthétisés en émulsion concentrée ou polyhipe.

14. Agent selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le support est un charbon actif n'absorbant pas plus de 10 % en poids de composés mono- et diaromatiques, de préférence pas plus de 6 % en poids.

15. Agent selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le composé de liaison forme une liaison ionique ou une liaison covalente entre le support et l'accepteur π .

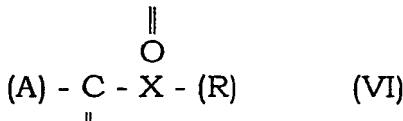
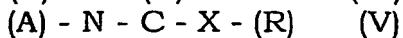
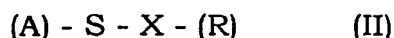
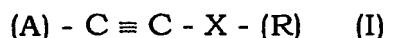
16. Agent selon la revendication 15, caractérisé en ce que lorsque le composé de liaison forme une liaison ionique, il comprend deux groupements ioniques ou ionisables de signes opposés choisis parmi les radicaux carboxyliques, sulfoniques, ammonium, mono- et polyalkylammonium, chacun d'eux étant fixé sur l'un ou l'autre du support ou de l'accepteur π .

17. Agent selon l'une des revendications 15 et 16, caractérisé en ce que le composé de liaison comprend un groupement basique sur le support et un groupement acide sur l'accepteur π .

18. Agent selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend un support choisi parmi les résines échangeuses d'anions comprenant des groupements ammonium, mono- ou polyalkylammonium et au moins un accepteur π choisi parmi les

polynitrofluorénones substituées par un groupement sulfonique ou carboxylique.

19. Agent selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que, lorsque le support et l'accepteur π sont liés par une liaison covalente, le composé de liaison assure une liaison représentée par une des formules ci-après :



15 (A) - CH₂ - Y - X - (R) , (VII) où Y est un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre,

dans lesquelles (A) est l'accepteur π , (R) est le support, X est un radical du groupe constitué par - (CH₂)_n - Z, avec Z choisi parmi COO, O et S, n étant un nombre entier variant de 2 à 6.

20 20. Agent selon la revendication 19, caractérisé en ce que, lorsque l'accepteur π présente un squelette fluorénique, le composé de liaison comprend une liaison N-N ou une double liaison C=N.

25 21. Agent selon la revendication 20, caractérisé en ce que le composé de liaison est obtenu par réaction d'un composé choisi parmi les amines, les hydroxylamines les aldoximes, les cétoximes et les hydrazines.

30 22. Agent selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que l'accepteur π est substitué par au moins deux groupements nitrés, éventuellement un radical nitrile, et le composé de liaison lié au support.

35 23. Agent selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il contient plus de 0,2 mmole /g d'accepteur π greffé au support.

24. Utilisation d'un agent complexant selon l'une des revendications 1 à 23, dans des traitements de désulfuration, de déazotation et désaromatisation de charges contenant des composés

aromatiques, dans les industries pétrolières, pétrochimiques ou chimiques.

25. Utilisation selon la revendication 24, dans l'industrie du raffinage du pétrole, avant ou après hydrotraitements de charges hydrocarbonées contenant des composés aromatiques, éventuellement soufrés et/ou azotés.

26. Utilisation d'un agent complexant selon l'une des revendications 1 à 23, dans des procédés pharmaceutiques et agrochimiques de purification des composés mono- et polyaromatiques, comprenant éventuellement un hétéroatome, oxygène, azote ou soufre, dans leurs cycles.

27. Procédé de régénération de l'agent complexant défini par l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'on élue le dit agent par un solvant de niveau d'énergie de la HOMO supérieur à -9,80 eV.

28. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le benzène, le toluène et le xylène et les coupes pétrolières aromatiques, de préférence parmi les coupes fortement concentrées en composés aromatiques de C₉ à C₁₂.

1/5

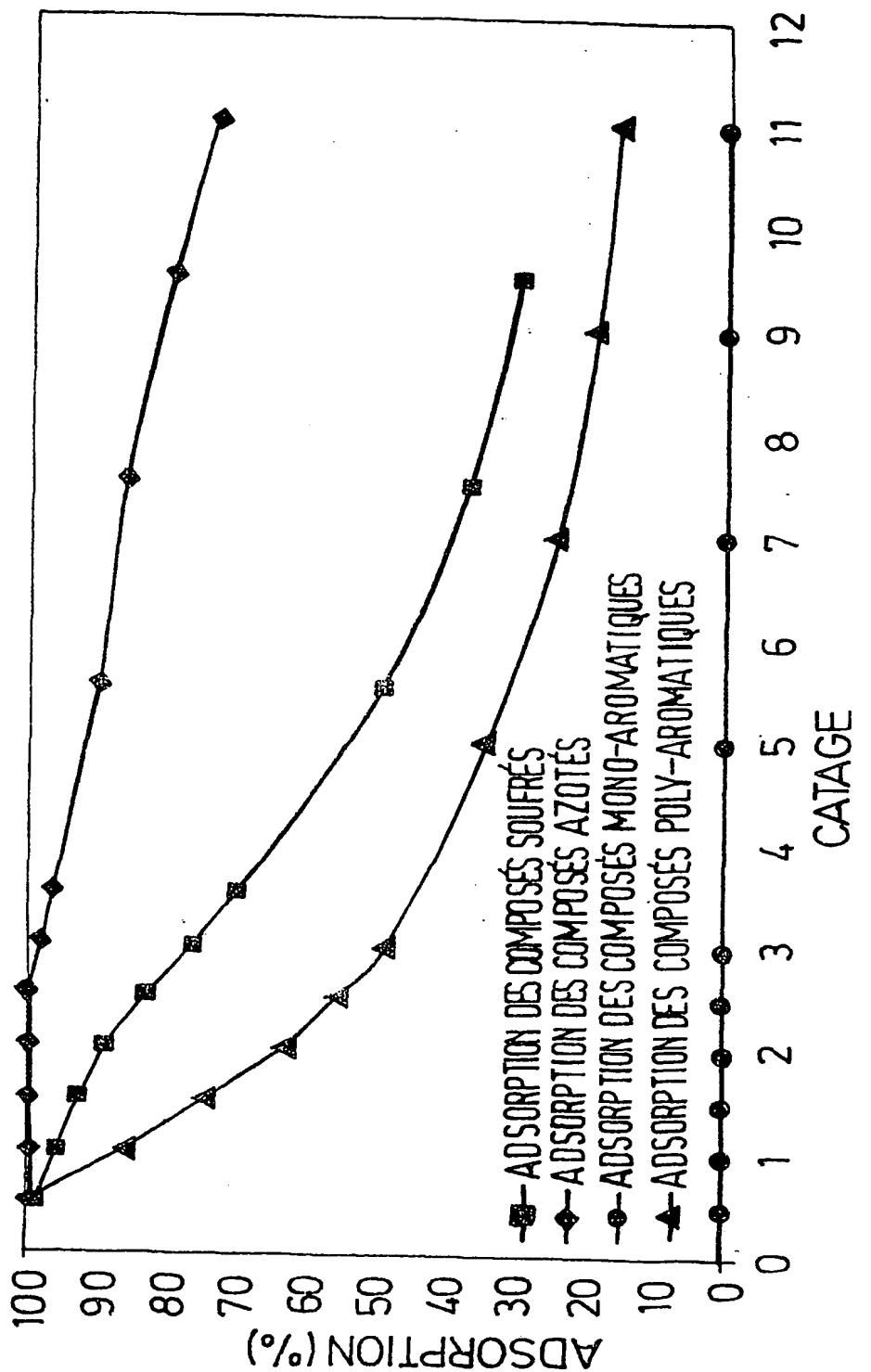
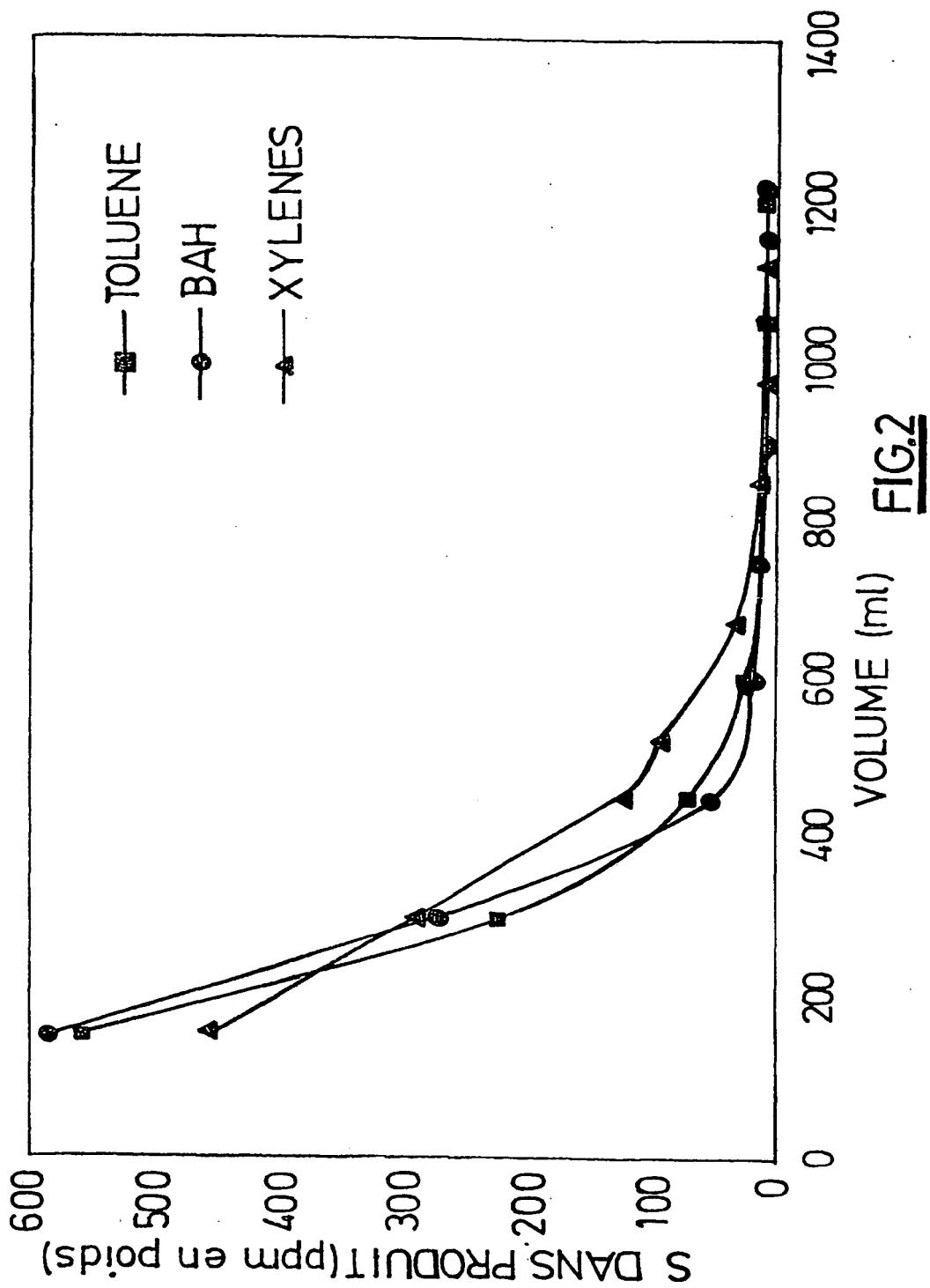


FIG.1

2/5



3/5

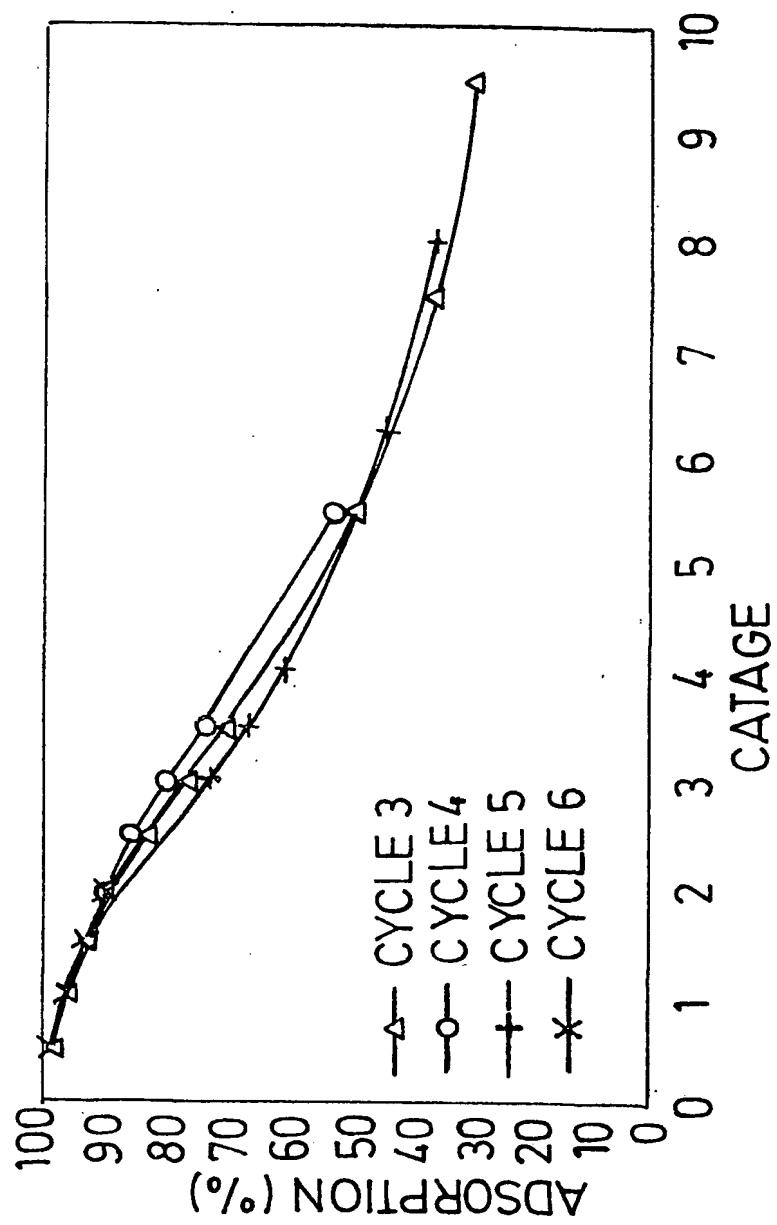


FIG.3

4/5

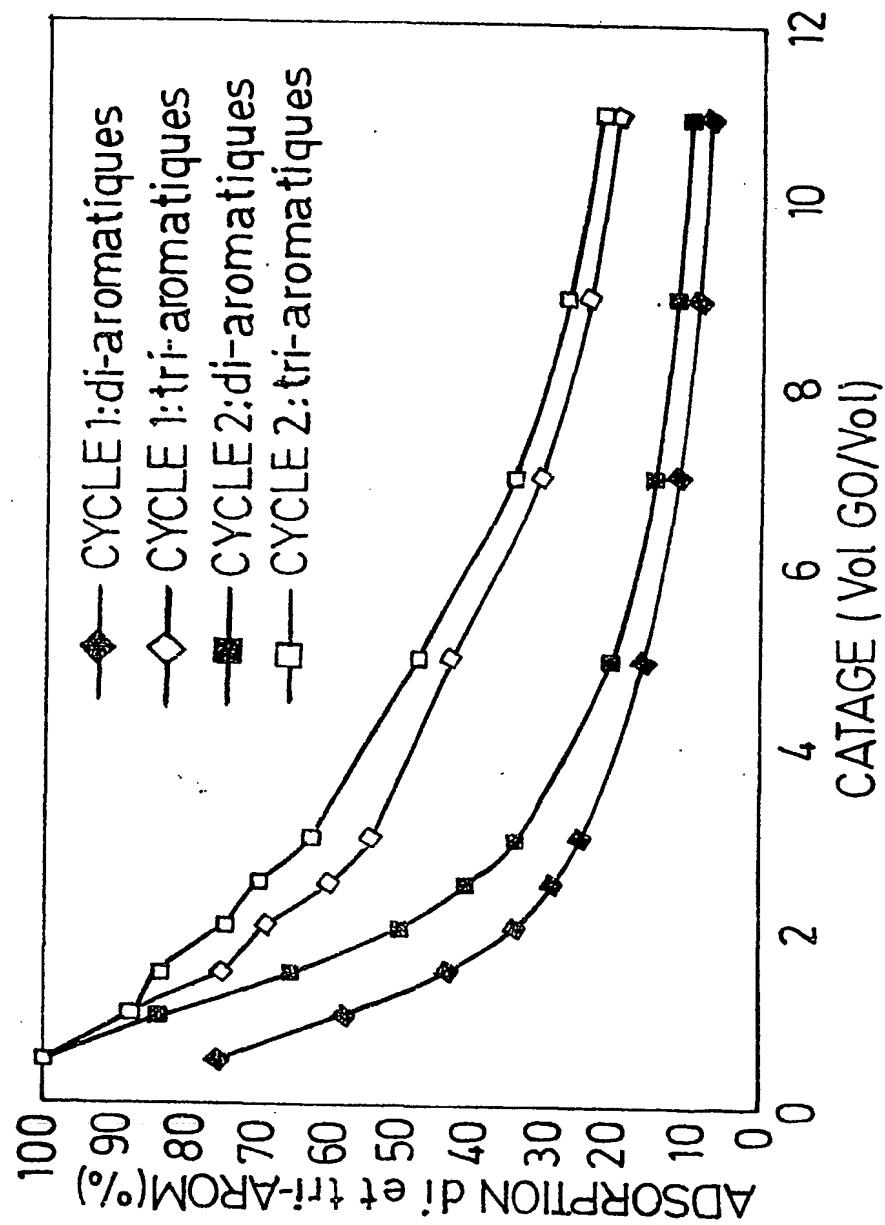


FIG.4

5/5

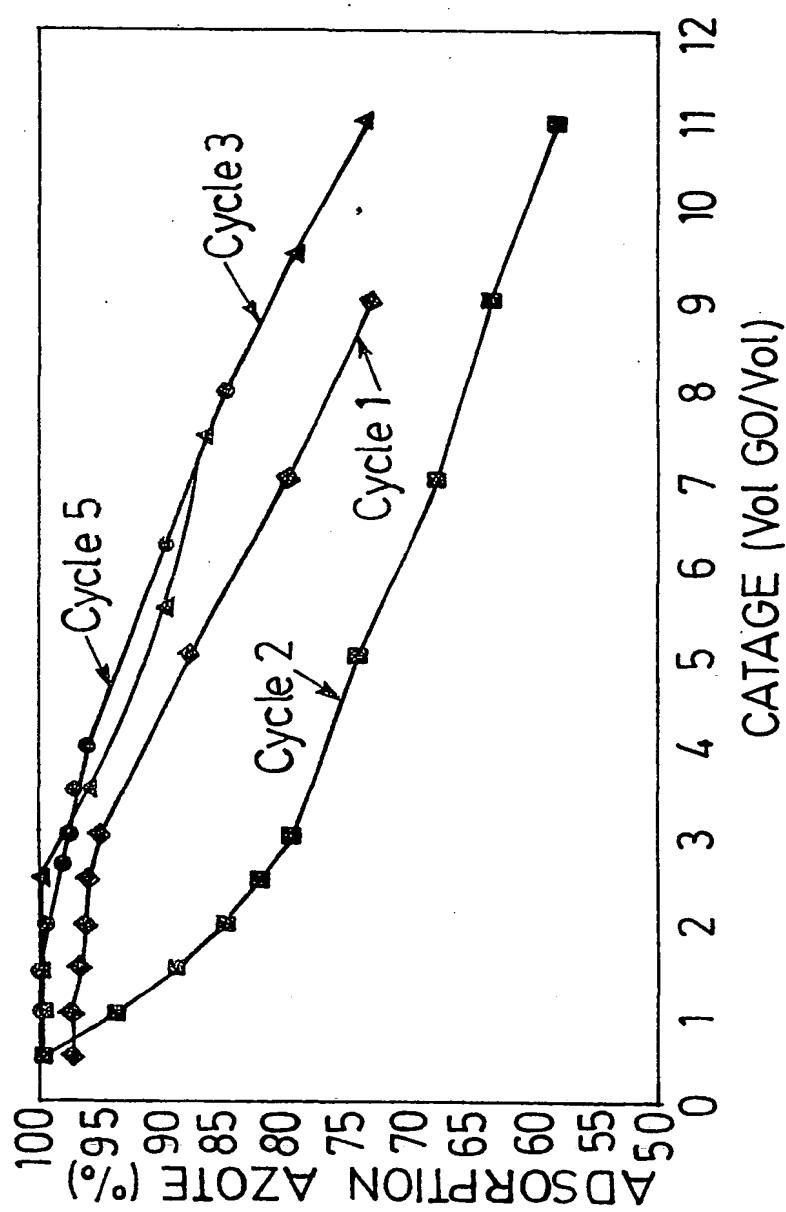


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR 01/02907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G29/20 C10G25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 764 610 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 18 December 1998 (1998-12-18) the whole document ---	1-28
A	US 4 529 504 A (POIRIER MARC-ANDRE ET AL) 16 July 1985 (1985-07-16) the whole document ---	1-28
A	US 4 521 299 A (GIVENS EDWIN N ET AL) 4 June 1985 (1985-06-04) ---	
A	EP 0 086 293 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 24 August 1983 (1983-08-24) ---	
A	US 4 749 472 A (MADGAVKAR AJAY M) 7 June 1988 (1988-06-07) ---	
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2002

Date of mailing of the international search report

25/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/02907

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 671 865 A (MADGAVKAR AJAY M ET AL) 9 June 1987 (1987-06-09) -----	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR 01/02907

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2764610	A 18-12-1998	FR EP WO	2764610 A1 0991736 A1 9856875 A1	18-12-1998 12-04-2000 17-12-1998
US 4529504	A 16-07-1985	CA	1200221 A1	04-02-1986
US 4521299	A 04-06-1985	NONE		
EP 0086293	A 24-08-1983	EP DE	0086293 A1 3270205 D1	24-08-1983 07-05-1986
US 4749472	A 07-06-1988	US CA	4671865 A 1283618 A1	09-06-1987 30-04-1991
US 4671865	A 09-06-1987	CA US	1283618 A1 4749472 A	30-04-1991 07-06-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/02907

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C10G29/20 C10G25/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 764 610 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 18 décembre 1998 (1998-12-18) 1e document en entier ---	1-28
A	US 4 529 504 A (POIRIER MARC-ANDRE ET AL) 16 juillet 1985 (1985-07-16) 1e document en entier ---	1-28
A	US 4 521 299 A (GIVENS EDWIN N ET AL) 4 juin 1985 (1985-06-04) ---	
A	EP 0 086 293 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 24 août 1983 (1983-08-24) ---	
A	US 4 749 472 A (MADGAVKAR AJAY M) 7 juin 1988 (1988-06-07) ---	
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 janvier 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/01/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Michiels, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande internationale No
PCT/FR 01/02907**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 671 865 A (MADGAVKAR AJAY M. ET AL) 9 juin 1987 (1987-06-09)	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
 Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande	nationale No
PCT/FR	01/02907

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2764610	A	18-12-1998	FR EP WO	2764610 A1 0991736 A1 9856875 A1	18-12-1998 12-04-2000 17-12-1998	
US 4529504	A	16-07-1985	CA	1200221 A1	04-02-1986	
US 4521299	A	04-06-1985	AUCUN			
EP 0086293	A	24-08-1983	EP DE	0086293 A1 3270205 D1	24-08-1983 07-05-1986	
US 4749472	A	07-06-1988	US CA	4671865 A 1283618 A1	09-06-1987 30-04-1991	
US 4671865	A	09-06-1987	CA US	1283618 A1 4749472 A	30-04-1991 07-06-1988	